Über

die

vier isomeren

Nitro-m-Oxyzimmt-Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

GUSTAV LUFF

aus Nürnberg.

Memmingen

Druck von A. Streicher

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0157

Über

die

vier isomeren

Nitro-m-Oxyzimmt-Säuren.

—×—

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

GUSTAV LUFF

aus Nürnberg.

Memmingen

Druck von A. Streicher

1890.

W. v. Miller[1]) hat durch Nitrierung von *Salicylaldehyd* zwei *Nitro-Oxy-Benzaldehyde* hergestellt, deren Konstitution bestimmt wurde.

Um noch weitere Isomerien zu erhalten, sollten verschiedene *Nitro-Oxy-Zimmtsäuren* durch *Kaliumpermanganat* in die entsprechenden *Nitro-Oxy-Benzaldehyde* übergeführt werden; mir wurde die Darstellung von *Nitro-Oxy-Zimmtsäuren* übertragen.

Wenn man *Benzaldehyd* nitriert, [2]) den entstandenen *m-Nitro-Benzaldehyd* mit *Essigsäureanhydrid* und wasserfreiem *Natriumacetat* zusammenschmilzt, [3]) die entstandene *m-Nitro-Zimmtsäure* in *Amidosäure* überführt, diese nochmals nitriert, diazotiert, und mit Wasser kocht, so gelangt man zu verschiedenen *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren*, die sämtlich die *Hydroxylgruppe* an Stelle der *Amidogruppe* in der *m*-Stellung zur Seitenkette haben, und deren 4 nach der Theorie möglich sind.

Es ist mir gelungen, sämtliche 4 Isomere darzustellen, deren Eigenschaften im folgenden auseinandergesetzt werden sollen.

1) **m-Nitrobenzaldehyd** wurde in bekannter Weise dargestellt; ich erhielt beim Nitrieren grösserer Mengen *Benzaldehyds* unter Eiskühlung nie über 55 bis 60 pCt der theoretischen Ausbeute an *m-Nitrobenzaldehyd*.

2) **m-Nitrozimmtsäure** wurde nach *Tiemann* und *Oppermann* dargestellt.

> 100 gr *m-Nitrobenzaldehyd* wurden mit 140 gr *Essigsäureanhydrid* und 60 gr frisch geschmolzenem *Natriumacetat*

im Kolben mit aufgesetztem Rohr 10 Stunden auf 150 ° erhitzt.

---

[1]) B. B. XX. 1931.
[2]) Friedländer B. B.
[3]) Tiemann und Oppermann B B. 2060 XIII.

Man erhält rein weisse Säure in einer Ausbeute von 80 pCt., sowie ein styrolartig riechendes Nebenprodukt, das leicht bei zu langem Erhitzen, sowie bei Steigerung der Temperatur entsteht und beim Auslaugen mit Soda im Rückstande bleibt.

3) **m-Amidozimmtsäure** wurde durch Reduktion erhalten. Als Reduktionsmittel benützte ich nicht *Ferrosulfat* [1]) sondern Zinn und Salzsäure, weil sich gezeigt hat, dass in letzterem Falle die Doppelbindung der Seitenkette hierbei nicht gesprengt wird [2])

Je 100 gr *m-Nitrozimmtsäure* wurden mit dem gleichen Gewichte Zinn und überschüssiger rauch. Salzsäure auf dem Wasserbade, und dann zur Beendigung der Reaktion über freiem Feuer gekocht. Ich erhielt ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes zinnhaltiges Produkt, meist *Salzsäure—Amidosäure;* durch Kochen mit Schwefelsäure kann man dies in das sehr schwer lösliche *Sulfat* über führen, das ich dann in trocknem Zustande gleich bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung verwandte.

Um aus dem Reduktionsprodukt die freie *m-Amidozimmtsäure* zu erhalten, wird es mit konz Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, und hierauf in der Wärme mit Sodalösung ausgelaugt

Nachdem man durch Filtration den Zinn-Niederschlag entfernt hat, wird die Lösung mit Essigsäure zersetzt, wobei nach längerem Stehen die *m-Amidozimmtsäure* rein und zinnfrei krystallisiert; man erhält aus 100 gr *m-Nitrosäure* 70—80 gr *m-Amidosäure.*

Um nun von der *m-Amidozimmtsäure* zu *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren* zu gelangen, habe ich

1) die *Nitrogruppe* eingeführt,

2) die *Amidogruppe* durch *Hydroxyl* ersetzt; man muss also die *m-Amidosäure* nitrieren, diazotieren und durch Kochen der wässerigen Lösung hydroxylieren.

Je nachdem man die erste Operation der andern vorangehen oder folgen lässt, erhält man je drei verschiedene *Nitro-Oxyzimmtsäuren*, von denen je zwei identisch, die dritten aber isomerisch sind, mithin alle vier, von der Theorie vorausgesehenen *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren.*

---

[1]) L. Claisen und C. W Thompson.

[2]) Tiemann und Oppermann B. B. 1880. 2061.

I. Nitrierung der m-Amidozimmtsäure

und darauffolgende

Diazotierung resp. Hydroxylierung.

Produkte sind:

1. o-Nitro-m-Oxyzimmtsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:6$
2. m-Nitrocumarsäure . . . . $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$
3. o-Nitrocumarsäure . . . . $COOH:OH:NO_2 = 1:3:2$

Die Nitrierung der *m-Amidozimmtsäure* wurde anfangs nach *Erlenmeyer* und *Lipp* in konz. schwefelsaurer Lösung vorgenommen.

Je 30 gr wurden in der 5fachen Menge engl. Schwefelsäure gelöst und langsam unter Wasserkühlung die berechnete Menge *Kaliumnitrates* eingetragen.

Statt freier *Amidosäure* kann man auch das getrocknete *Sulfat* anwenden.

Es bildet sich ein starker Schaum, der bei längerem Stehen verschwindet; die Lösung wird dann in Wasser gegossen und mit überschüssigem *Natriumnitrit* versetzt, worauf nach einigem Stehen die Diazoverbindung in gelben Blättchen krystallisiert. Diese eventuell filtrierte diazotierte Lösung wird nun gekocht, wobei anfangs salpetrige Säure entweicht, und nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung heiss filtriert.

1. Orto-Nitro-meta-Oxyzimmtsäure,

vom Schmelzpunkt 216°. $COOH:OH:NO_2 = 1:3:6.$

Wenn man bei grosser Verdünnung mit relativ wenig Material arbeitet, so ist im Rückstande nur Harz, und das Filtrat scheidet noch in der Hitze einen flockigen gelben Körper ab, dessen Schmelzpunkt durch Auskochen mit Wasser fortwährend steigt, bis er bei 215—16° konstant bleibt.

Die Analyse des aus Eisessig unkrystallisierten Produktes lieferte Zahlen, die auf *Nitro-Oxy-Zimmtsäure* stimmten.

0,1624 gr Substanz gaben 0,3086 gr CO_2 u. 0,0620 gr H_2O
0,1500 gr „ „ 9,5 ccm N bei 20° u. 712 mm

Berechnet für $C_9H_7NO_5$:		Gefunden:	
C	51.68 pCt.	51.82	pCt.
H	3.35 „	4.17	„
N	6.70 „	6.81	„

Diese bei 216° schmelzende Säure löst sich sehr schwer in heissem Wasser, Essigsäure und Aether, leicht in Alkohol

Sie enthält, wie auch alle isomeren *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren* kein Krystallwasser; aus heissem Alkohol und heisser Essigsäure bildet sie ein gelbes, scheinbar amorphes Pulver, das sich unterm Mikroskop in warzenförmig gruppierte Nadeln auflöst; sie ist eine Ortonitrosäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:6$, wie die Oxydation zur entsprechenden Benzoësäure ergeben hat.

Arbeitet man dagegen mit grösseren Massen, so bleibt nach dem Kochen der diazotierten Lösung neben Harz auch die eben beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 216°, mit etwas beigemengter *m*-Säure, [insbesondere dann, wenn die Nitrierung bei höherer Temperatur verlaufen ist,] zurück, welche man durch Kochen mit Wasser in Lösung bringen und trennen kann Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Tierkohle entfärbt; es krystallisiert dann die reine Säure vom Schmelzpunkt 216°.

Das Filtrat der diazotierten Flüssigkeit schied beim Erkalten einen gelben flockigen Körper ab *(m-Nitrocumarsäure)*; es wurde mit Aether ausgeschüttelt

Die erhaltenen Aetherauszüge vom Filtrate der eben beschriebenen Säure krystallisierten bei längerem Stehen; die so erhaltenen Krystallisationen zeigten verschiedene Schmelzpunkte, weshalb ich sie sammelte, mit fein geschlämmtem Zinkkarbonat kochte, und nach Beendigung der *Kohlendioxyd-Entwicklung* heiss filtrierte

Das Filtrat schied beim Erkalten ein in sehr feinen blassgelben Nädelchen krystallisierendes Zinksalz aus, sehr leicht löslich in Alkohol, dessen Analyse später folgt, und das durch Zersetzung mit verd. Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die

2. Orto-Nitrocumarsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:2$,

vom Schmelzpunkt 218° gibt.

Analyse, sowie Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Zahlen, die auf *Nitro-Oxyzimmtsäure* stimmten

Berechnet für $C_9H_7NO_5$:		Gefunden:
C	51.68 pCt	51.79 pCt.
H	3.35 „	3.98 „
N	6.70 „	6.75 „

0,1932 gr Substanz gaben 0,3669 gr CO_2 u 0,0692 gr H_2O
0,1680 „ „ „ 10,6 ccm N bei 23° C u 723,5 mm.

Diese beinahe rein weisse Säure löst sich leicht in heissem Wasser, Aether und verdünntem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol; in Chloroform und Petroläther ist sie ganz unlöslich.

Aus heissem Wasser bildet sie anfangs kleine Nadeln, um welche sich weisse, verfilzte Nädelchen von butterartiger Konsistenz gruppieren; aus wässerigem Alkohol bildet sie beim Eindampfen grössere Nädelchen von hellgelber Farbe; sie schmeckt intensiv süss, schmilzt bei 218° und ist *Orthonitrosäure.*

3. Symmetrische m-Nitrocumarsäure,
$COOH : OH : NO_2 = 1:3:5.$

Beim weiteren Konzentrieren des Filtrates von obigem Zinksalze krystallisieren noch weitere Mengen desselben; die Flüssigkeit färbt sich rotbraun und erstarrt schliesslich in der Kälte in orangegelben kleinen Nädelchen, die unlöslich in kaltem Alkohol sind, und das Zinksalz der *m-Nitrocumarsäure* darstellen.

Durch Zersetzung mit verd. Schwefelsäure erhält man daraus eine in Wasser schwer lösliche Säure als hellgelbes Krystallpulver, welche nicht süss schmeckt und in wässerigem Alkohol nur schwer und langsam löslich ist.

In heissem Alkohol und Wasser ist sie ziemlich löslich; aus verdünnter, heisser und saurer Lösung fällt sie in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die sich vor dem Schmelzen (über 200°) bräunen und zersetzen

Die Analyse und Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte auf *Nitro-Oxyzimmtsäure.*

0,2504 gr Substanz geben 0,4762 gr CO_2 u. 0,0789 gr H_2O
0,2222 „ „ „ 14,2 ccm N bei 27° u 720,5 mm.

Berechnet für $C_9H_7NO_5$:		Gefunden:
C	51.68 pCt.	51.87 pCt
H	3.35 „	3.50 „
N	6.70 „	6.73 „

Es liegt hier somit ein drittes Isomeres und zwar, wie die Oxydation ergab,

m-Nitrocumarsäure

von symmetrischer Konstitution vor.

Als ich die eben beschriebenen Operationen wiederholte, bekam ich die Säure vom Schmelzpunkt 216° nicht mehr.

Ich erhielt nach dem Diazotieren eine goldgelbe Lösung, welche beim Stehen fortwährend kleine Bläschen entwickelte und nach Blausäure roch; beim Ausschütteln mit Aether und Abdestillieren desselben erhielt ich eine braune schmierige Masse, die mit Aether-Petroläther gereinigt, schliesslich einen festen weissen unter Wasser schmelzenden Körper lieferte.

Derselbe war frei von Stickstoff, und die Verbrennung der an meinem Thermometer bei 103° schmelzenden Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel

$C_7H_6O_2$

stimmten.

Durch das Reduktionsvermögen, das *Hydrazon*, den Schmelzpunkt und sonstige Charakteristika wurde dieselbe als

m-Oxybenzaldehyd

erkannt.

Es scheint hier der Vorgang eingetreten zu sein, den *Friedländer*[1]) u. A. anlässlich der Nitrierung verschiedener Zimmtsäurederivate beobachtet haben.

Die *o-Amidozimmtsäure* lieferte ihm beim Nitrieren mit *Salpeter-Schwefelsäure* α- und β-*Nitroamidozimmtsäure*, d. h. die Nitrogruppe trat in die Seitenkette ein.

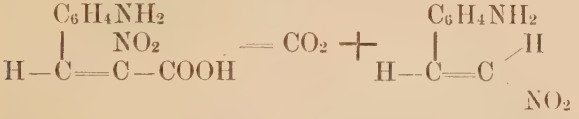
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229. 203—247.

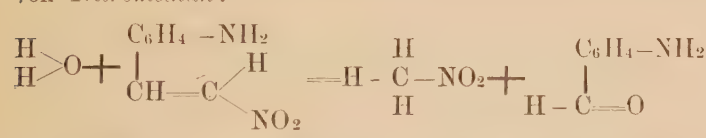
Die *p-Amidozimmtsäure* gab hierbei zwei *Nitro-p-Amido-w-Nitrostyrole*, von denen eines mit konz. Schwefelsäure in einen *Nitro-Amido-Benzaldehyd* überging.

Bei der *m-Amidozimmtsäure* ist jedenfalls zuerst eine *α-Nitro-m-Amidozimmtsäure* entstanden, als sie in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung mit Salpeter behandelt wurde.

Die weitere Zersetzung dieses Körpers kann man sich dann nach *Friedländer* so denken, dass sich zunächst unter Abspaltung von *Kohlendioxyd* das entsprechende *Styrol* gebildet hat,



das sich dann bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure in den *Aldehyd* verwandelt hat, unter gleichzeitiger Bildung von *Nitromethan:*



Dieser *m-Amidobenzaldehyd* wurde naturgemäss durch Diazotierung und Kochen der Lösung in den *m-Oxy-Benzaldehyd* verwandelt.

Er trat in der Folge immer statt der gewünschten Säure auf, ob die Nitrierung bei Eiskühlung oder bei höherer Temperatur vorgenommen wurde. Demgemäss scheint der Eintritt der Nitro-Gruppe in den Kern oder in die Seitenkette von sehr kleinen Temperaturintervallen abhängig zu sein, die leider nicht näher festgestellt werden konnten

Um nun doch die Säure vom Schmelzpunkt 216°, welche bei der später folgenden Nitrierung der *m-Oxyzimmtsäure* nicht entsteht, wieder zu erhalten, habe ich versucht, die *m-Amidozimmtsäure* vor der Nitrierung zu acetylieren. Zu dem Zwecke wurde sie mit dem gleichen Gewichte *Essigsäure-Anhydrid* auf etwa 130° längere Zeit erhitzt, und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so

dass das überschüssige *Essigsäure-Anhydrid* in den Eisessig übergehen konnte. Hierauf wurde die berechnete Menge Salpetersäure 1.4 langsam zugegeben und nach längerem Stehen die breiige Masse mit Wasser verdünnt, diazotiert und gekocht. Hierbei schied sich die schon beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 216° in der bekannten Weise aus; das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und wie früher behandelt

II. Diazotierung und Hydroxylierung der m-Amidozimmtsäure und darauffolgende Nitrierung.

Produkte sind:

1. p-Nitro-m-Oxyzimmtsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:4$
2. o-Nitrocumarsäure . . . . $COOH:OH:NO_2 = 1:3:2$
3. m-Nitrocumarsäure . . . . $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$

Um zu isomeren *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren* zu gelangen, schien es auch von Interesse, das Verfahren in der Weise zu modifizieren, dass man die *m-Amidosäure* zuerst diazotierte und hydroxylierte, und die so erhaltene *m-Cumarsäure* nitrierte; es hat dies den Vorteil, dass man gleich das Chlorhydrat der Amidosäure, wie es bei der Reduktion entsteht, verwenden kann.

Die salzsaure *Amidozimmtsäure* wurde in Wasser suspendiert, und mit überschüssigem Natriumnitrit diazotiert; nachdem eine klare Lösung das Ende der Reaktion angezeigt hat, wird gekocht und noch heiss von ausgeschiedenem Harz filtriert Im Filtrat, welches dunkelbraun gefärbt ist, krystallisiert nach längerem Stehen die *m-Cumarsäure* als gelbbraune Masse; der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen; die Ausbeute beträgt 75 pCt. der Theorie.

Nitrierung der m-Cumarsäure.

Um die *m-Oxyzimmtsäure* zu nitrieren, habe ich Portionen zu je 50 gr unter Erwärmen in Eisessig gelöst, dann abgekühlt und womöglich vor der Wiederausscheidung mit etwas überschüssiger Salpetersäure 1.4 langsam versetzt

4. Para-Nitro-meta-Oxyzimmtsäure,

vom Schmelzpunkt 248°. $COOH:OH:NO_2 = 1:3:4$.

Nach längerem Stehen scheiden sich rotbraune Krystalle aus, welche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden; ich erhielt beim Erkalten des Alkohols schöne, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 248°, welche über Schwefelsäure getrocknet und analysiert, ein auf *Nitro-Oxyzimmtsäure* stimmendes Resultat ergaben.

0,1712 gr Substanz liefern 10,5 ccm N bei 19° C u. 726 mm
0,3010 gr „ „ 0,5741 gr CO_2 u. 0,1097 gr H_2O

Berechnet für $C_9H_7NO_5$:		Gefunden:	
C	51.68 pCt.	52.02	pCt.
H	3.35 „	4.05	„
N	6.70 „	6.75	„

Die Säure ist in kaltem und heissem Wasser äusserst schwer löslich, ebenso in kaltem Alkohol und Aether; leichter löslich in der Hitze. Benzol, Chloroform u. Petroläther nehmen keine wesentlichen Mengen Säure auf.

Das abgesaugte Filtrat dieser bei 248° schmelzenden Säure wurde mit Wasser verdünnt, und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die erstarrten Aetherauszüge wurden in die Zinksalze übergeführt, und lieferten in bekannter Weise die

o-Nitrocumarsäure, $COOH:OH:NO_2 = 1:3:2$,
und die **m-Nitrocumarsäure,** $COOH:OH:NO_2 = 1:3:5$.

Oxydation der 4 Isomeren.

Um die Konstitution der im vorhergehenden beschriebenen *Nitro-Oxy-Zimmtsäuren* zu ermitteln, wurde die Oxydation vorgenommen. In allen Fällen musste ich zu

Nitro-Oxy-Benzoësäuren

gelangen, deren Konstitution z. T. schon lange bekannt ist.[1])

Die Oxydation geschah teils mit *Kaliumpermanganat*, teils mit *Chromsäuregemisch*, teils mit *Salpetersäure* 1.2.

[1]) P. Griess, B. B. V. 856. XI. 1733 u. XX. 403.

1. Oxydation der bei 216° schmelzenden Säure.

2 gr dieser Säure wurden in Wasser suspendiert und unter Erhitzen das aus 10 gr konz. Schwefelsäure und 7 gr *Likalium-dichromat* bestehende Chromsäuregemisch zugegeben.

Nach mehrstündigem Kochen *(Aldehydgeruch)* wurde erkalten lassen, die grüne Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und der Aether zum Verdunsten gebracht Der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 169°, zeigte sauren Geschmack, gelbweisse Farbe und war in Wasser löslich, welche Lösung mit einem Tropfen *Ferrichlorids* eine intensiv rotbraune Färbung gab

Da also diese Säure in ihren Eigenschaften mit der *o-Nitro-m-Oxybenzoësäure*, $COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 6$, vollkommen übereinstimmt, so enthält die bei 216° schmelzende *Nitro-m-Oxyzimmtsäure* die Nitrogruppe auch in der Orthostellung zur Seitenkette und Parastellung zum *Hydroxyl*.

2. Oxydation der aus dem schwerlöslichen Zinksalze erhaltenen, bei 218° schmelzenden Säure.

Dieselbe wurde mit *Kaliumpermanganat* in alkalischer Lösung vorgenommen. 2 gr Säure wurden in Soda gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und langsam 5 gr *Kaliumpermanganat* in Wasser zugegeben.

Nach längerem Erhitzen wurde angesäuert, das ausgeschiedene *Mangandioxyd* durch Zugabe von *Natriumsulfit* in Lösung gebracht und die klare Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt Nach dem Verjagen des Aethers blieb eine hellgelbe Säure zurück, welche in Wasser äusserst leicht löslich war, süss schmeckte und bei 179 bis 180° schmolz; die Lösung gab mit *Ferrichlorid* eine rotbraune Färbung, so dass zweifelsohne diese Substanz *Ortho-Nitro-m-Oxybenzoësäure*, $COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 2$, ist.

Die bei 218° schmelzende, ebenfalls intensiv süss schmeckende *Nitro-m-Oxy-Zimmtsäure* ist deshalb auch eine *Orthonitrosäure*, und zwar nimmt die Nitrogruppe sowohl zur Seitenkette, als zum Hydroxyl die „*Ortho*"-Stellung ein:

$$CH = CH - COOH : NO_2 : OH = 1 : 2 : 3.$$

3. Oxydation der bei 248° schmelzenden Säure.

Die Oxydation mit *Chromsäure* führte hier zu keinem Resultate Hierauf wurden 3 gr Säure mit überschüssigem *Kaliumpermanganat* in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade gekocht, durch Schwefelsäure unter Zugabe von *Mononatriumsulfit* der *Braunstein* in Lösung gebracht, der ausgeschiedene hellgelbe flockige Körper abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Ich erhielt so gelbe, bei 228 bis 230° schmelzende Blättchen, die also genau den Schmelzpunkt der *p-Nitro-m-Oxybenzoesäure* zeigten. Die bei 248° schmelzende *Nitro-Oxyzimmtsäure* ist daher eine *p-Nitrosäure.*

$$CH = CH - COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4.$$

Hier wurde die Oxydation auch mit Salpetersäure vorgenommen, und ergab bei glattem Verlauf das gleiche Resultat

4. Oxydation der Säure aus dem in Wasser sehr leicht löslichen Zinksalz.

Diese habe ich mit Chromsäuregemisch ausgeführt; ich erhielt beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben ein in Wasser schwer lösliches, sauer schmeckendes Produkt, in mikroskopischen Nädelchen krystallisierend, dessen Schmelzpunkt bei 167° gefunden wurde.

Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Oxydationsprodukt *m-Nitro-m-Oxybenzoësäure* ist, so dass der obigen Säure eine symmetrische Konstitution zukommt.

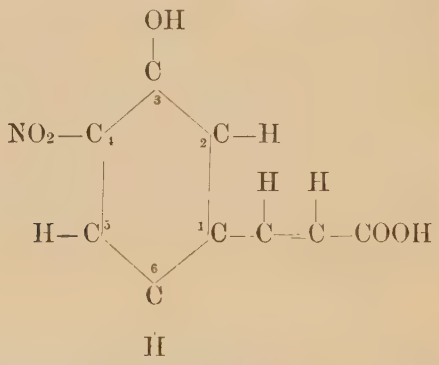
$$CH = CH - COOH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 5.$$

Zusammenstellung der 4 Isomeren

und

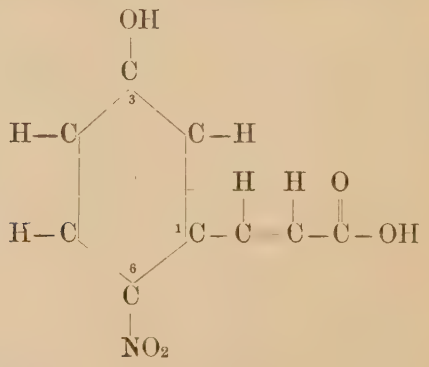
ihrer wichtigsten Eigenschaften.

1. p-Nitro-m-oxyzimmtsäure, Schmelzpunkt 248°.



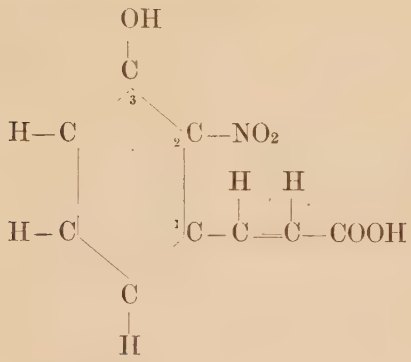
Unlöslich in kaltem und heissem Wasser,
schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether,
leicht löslich in heissem Alkohol.

2. o-Nitro-m-oxyzimmtsäure, Schmelzpunkt 216°.



Unlöslich in kaltem Wasser,
sehr schwer löslich in heissem Wasser,
leicht löslich in Alkohol

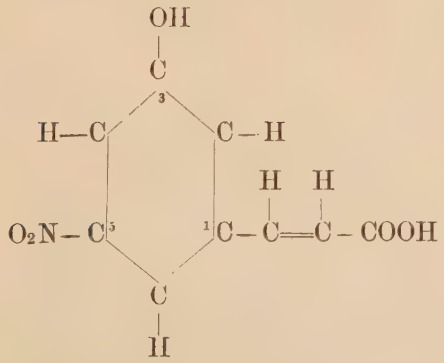
3. o-Nitrocumarsäure, Schmelzpunkt 218°.



Schwer löslich in kaltem Wasser,
Leicht löslich in heiss. Wasser, Eisessig, Alkohol u. Aether,
süss schmeckend.

4. m-Nitrocumarsäure.

Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser,
schwer löslich in Aether und verdünntem Alkohol;
schmeckt nicht süss.



Salze
der
isomeren Nitro-m-Oxyzimmtsäuren.

1. Salze der p-Nitro-m-Oxyzimmtsäure.

Kaliumsalz.

Durch Neutralisation der bei 248° schmelzenden Säure mit Kaliumkarbonat erhält man beim Eindampfen ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in schönen orangefarbenen Nädelchen krystallisierendes Salz.

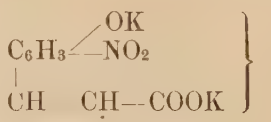
Die Wasserbestimmung im lufttrockenen Salz geschah durch Trocknen bei 110°.

Zur Kaliumbestimmung wurde die wasserfreie Substanz mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Hiebei stellte sich heraus, dass auch in der Hydroxylgruppe Salzbildung eingetreten war, da die Formel für ein Salz mit freiem Hydroxyl 16 pCt. *Kalium* erfordern würde.

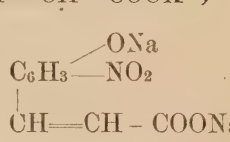
0,4274 gr Substanz verloren bei 110° 0,0857 gr H_2O,
0,1455 „ wasserfreie Subst. geben 0,0885 gr *Kaliumsulfat*.

Berechnet für $C_9H_5NO_5K_2$:		Gefunden:
Kalium . . .	27.36 pCt (wasserfrei)	27.27 pCt
Wasser . . .	20.17 „	20.05 „

Aus diesen Zahlen gilt für obiges *Kaliumsalz* die Formel:



Natriumsalz:



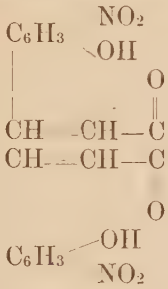
Dieses wurde wie das vorige erhalten und analysiert; es krystallisiert in prachtvollen, dunkelrot gefärbten Nadeln; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in derselben Form ausgefällt; auch hier ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt.

0,3140 gr Substanz geben bei 110° 0,0710 gr Wasser ab,
0,1075 gr bei 110° getr. Subst. geben 0,0600 gr Na_2SO_4

Berechnet für $C_9H_5NO_5Na_2$:		Gefunden:
Natrium (wasserfrei)	18,1 pCt.	17,8 pCt.
Wasser	22,15 „	22,61 „

2. Salze der o-Nitrocumarsäure vom Schmelzpunkt 218°.

Zinksalz:



$Zn \cdot 9\frac{1}{2}\ H_2O$

Dieses, für die Trennung dieser Säure von der *m-Nitro-m-Cumarsäure* wichtige Salz, wurde durch Kochen der Säure mit fein geschlämmtem Zinkkarbonat hergestellt; es ist leicht löslich schon in kaltem Alkohol, schwer in Wasser, und bildet aus letzterem fast weisse, verfilzte Nädelchen. Die Wasserbestimmung geschah durch Wägung der lufttrocknen Substanz bei 110°.

Das Zink wurde sowohl durch Veraschen, als auch durch Zersetzung mit Säure, Fällen des von der ausgeschiedenen Säure befreiten Filtrates in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Wägung des Zinksulfides nach *H. Rose* bestimmt.

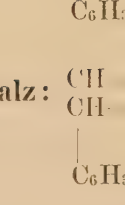
0,7956 gr Substanz verlieren bei 110° 0,2076 gr Wasser, was obiger Formel entspricht,
0,7956 „ „ geben beim Veraschen 0,0999 gr *ZnO*.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_{10} \cdot Zn$:	
25,88 pCt.	H_2O . . .	26,23 pCt.
13,52 „	Zn	13,63 „ (wasserfrei).

Das Kaliumsalz dieser Säure bildet gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen, die nicht weiter untersucht wurden

3. Salze der m-Nitrocumarsäure.

Zinksalz:



Das Zinksalz dieser Säure, ebenso wie das vorige dargestellt, bildet aus Wasser orangefarbene Nädelchen; es ist in kaltem und warmem Wasser leicht, in Alkohol schwer und langsam löslich.

Die Analyse geschah wie bei dem vorigen Salze.

0,3073 gr lufttrockenes Salz verlieren bei 110° 0,071 gr Wasser, was obige Formel rechtfertigt.
0,588 gr wasserfreies Salz geben 0,098 gr *ZnO*.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_{10}.Zn$:
23,04 pCt.	H_2O . . . 23,10 pCt.
13,52 „	*Zn* . . . 13,37 „

Von der O-Nitro-m-Oxyzimmtsäure, Schmelzpunkt 216°

bildet das Kalium- und Natriumsalz in Wasser ungeheuer leicht lösliche, gelbe Kryställchen, deren Analyse nicht ausgeführt wurde.

Ausbeuten:

Bezüglich der Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Isomeren entstehen, gilt folgendes:

1. Bei der **Nitrierung** der **m-Amidozimmtsäure** und darauffolgender Diazotierung und Hydroxylierung entsteht als Hauptprodukt:

   Ortho-Nitro-m-Oxyzimmtsäure vom Schmelzpunkt 216° in einer Ausbeute von 10—15 gr (aus 50 gr *m-Amidosäure*); dann folgt der Menge nach **Meta-Nitrocumarsäure** (5 gr), während die **Ortho-Nitrocumarsäure** v. Schmelzpunkt 218° in etwas geringerer Menge entsteht.

2. Bei der **Nitrierung** der **m-Cumarsäure** entsteht weitaus als Hauptprodukt:
   1) **Para-Nitro-m-Oxyzimmtsäure,** dann folgen der Quantität nach
   2) **Ortho-Nitrocumarsäure** vom Schmelzpunkt 218° und
   3) **Meta-Nitrocumarsäure.**

Die bei 248° schmelzende *p-Nitrosäure* entsteht hierbei ungefähr in der doppelten Menge, wie die beiden anderen zusammen.

Trennungen:

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass man die *o-Nitro-m-Oxyzimmtsäure* (Schmelzpunkt 216°) und die *p-Nitro-m-Oxyzimmtsäure* (Schmelzpunkt 248°) durch ihre Unlöslichkeit in heissem Wasser leicht von den beiden andern trennen kann.

Würde daher ein Gemisch aller vier Säuren vorliegen, so würde man durch Ausziehen mit heissem Wasser zwei Teile erhalten; der Rückstand enthält die zwei in Wasser nur äusserst schwer löslichen Säuren, während *Ortho-* und *Metanitrocumarsäure* in Lösung gehen.

Eine Trennung der *p-Nitrosäure* vom Schmelzpunkt 248° und *o-Nitrosäure* vom Schmelzpunkt 216° dürfte kaum in Frage kommen, da beide nicht nebeneinander entstehen, wäre aber jedenfalls mit Alkohol leicht durchführbar.

Eine eigentliche Trennung ist also nur bei den beiden andern Isomeren vorzunehmen, was auf zweierlei Art gelingt.

a) Man führt das Gemische der beiden Säuren durch Kochen mit geschlämmtem Zinkkarbonat in die Zinksalze über, filtriert heiss, und trennt durch fraktionierte Krystallisation, wie Seite 6 und 7 beschrieben ist

b) Man kann die Ueberführung in die Zinksalze vermeiden, durch eine andere Methode, welche sich darauf gründet, dass die *O-Nitrocumarsäure,* die bei 218° schmilzt, in verdünntem kaltem Alkohol (ein Teil Alkohol auf vier Teile Wasser) sehr leicht und rasch löslich ist, zum Unterschiede von der *m-Nitrosäure.*

Man schüttelt also das Säuregemische mit der Alkohol-Wassermischung und setzt solange von der letzteren zu, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln nimmer schäumt; dann wird filtriert und das Filtrat, welches fast ausschliesslich die bei 218° schmelzende Säure enthält, eingedampft. Im Rückstande bleibt *m-Nitrocumarsäure* ohne die geringste Spur der andern, wie man sich leicht durch den nicht mehr süssen Geschmack überzeugen kann.

Diese Methode kann aber nur mit Vorsicht angewendet werden; das unter a) angegebene Verfahren dagegen führt immer zum gewünschten Resultat, hat aber das Missliche, dass das Zinkkarbonat Säure zurückhält, die man ihm indessen durch Zersetzung mit Säure und Ausschütteln mit Aether entziehen kann.

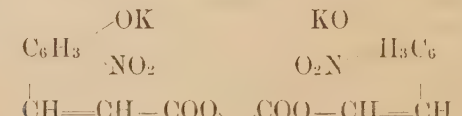
Reaktionen

der

isomeren Nitro-m-Oxyzimmtsäuren.

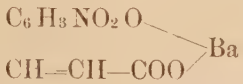
Die Säuren wurden mit *Alkalikarbonat* genau neutralisiert, und diese Lösung auf ihr Verhalten zu den Metallsalzlösungen geprüft.

Da das zur Fällung verwendete Alkalisalz auch in der Hydroxylgruppe Alkali enthält, so wird bei den folgenden Reaktionen der *p-Nitro-m-Oxyzimmtsäure* auch das Alkali in der Hydroxylgruppe durch Metall vertreten werden; andererseits liesse sich die Veränderlichkeit der Niederschläge, welche auch bei den andern Säuren beobachtet wurde, durch vorübergehendes Entstehen von Zwischenprodukten erklären, denen die allgemeine Formel



zukäme und die dann mit überschüssigem Fällungsmittel auch das Kalium des Hydroxyls ersetzen lassen.

Eine Bariumbestimmung in dem ziegelroten Pulver, welches durch Fällen der *p-nitro-m-oxyzimmtsäure* in neutraler Lösung mit Bariumacetat erhalten wird, ergab einen Wert, der auf die Formel hindeutet:



Die eigentlichen Salze der Säure entstehen daher nur durch Kochen mit den Karbonaten der Schwermetalle.

Verhalten der p-Nitro-m-oxyzimmtsäure zu

Bariumchlorid.	**Zinksulfat.**
In verd. Lösung entsteht kein Niederschlag, in stärkeren Lösungen fällt nach einiger Zeit ein in Wasser und Alkohol fast unlöslicher, ziegelroter Niederschlag	In der Kälte gelber, braun werdender Niederschlag.
Cuprisulfat.	**Bleiacetat.**
Unlöslicher Niederschlag von schwacher, blaugrüner Farbe; flockig.	Gelbweisser, unlöslicher Niederschlag, der bei längerem Stehen prachtvoll purpurrot wird und absitzt.

Verhalten der o-Nitro-m-oxyzimmtsäure, Schmelzpunkt 218°, zu

Bariumchlorid.	Zinksulfat.
Flockiger Niederschlag von hellgelber Farbe, der sich bald absetzt und orange wird.	In verdünnter Lösung entsteht nach einiger Zeit eine Ausscheidung von hellgelben warzenförmig gruppierten Krystallen.
Cuprisulfat.	**Bleiacetat.**
Sehr schöner, hellgrüner, flockiger Niederschlag.	Helle, citronengelbe Fällung, die sich rasch absetzt

Verhalten der o-Nitro-m-oxyzimmtsäure, Schmpkt 216° zu

Bariumchlorid.	Zinksulfat.
Gelatinöser, gelber Niederschlag.	Flockiger, fast weisser Niederschlag.
Cuprisulfat.	**Bleiacetat.**
Grünlicher, gelatinöser Niederschlag.	Gelber, flockiger Niederschlag

Verhalten der m-Nitrocumarsäure zu

Bariumchlorid.	Zinksulfat.
Flockiger Niederschlag von hellgelber Farbe	Nur in stärkeren Lösungen weisser Niederschlag, der wieder verschwindet.
Cuprisulfat.	**Bleiacetat.**
Gelbgrüne flockige Fällung.	Orangegelber Niederschlag.

Von einigem Interesse dürfte vielleicht auch die folgende Zusammenstellung des Verhaltens der vier Isomeren zu den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sein, da diese Momente bei ihrer Darstellung z. T. in Betracht kommen.

Verhalten der

	p-Nitro-m-Oxyzimmtsäure v. Schmpkt. 248°	O-Nitro-m-Oxyzimmtsäure v. Schmpkt. 216°	O-Nitro-Cumarsäure	m-Nitro-Cumarsäure
zu Wasser	In der Kälte und Hitze fast unlöslich.	Auch beim Erwärmen fast unlöslich	Beim Erhitzen leicht löslich.	Beim Erhitzen löslich
Alkohol	In der Kälte kaum, beim Erhitzen leicht löslich.	Sehr leicht löslich	Sehr leicht löslich	Leicht löslich.
Aether	Sehr schwer löslich	Schwer löslich	Sehr leicht löslich.	Schwerer löslich
Eisessig	In der Kälte unlöslich, beim Erwärmen leicht löslich, daraus in gut ausgebildeten Nädelchen erhältlich.	Beim Erwärmen löslich; daraus als Pulver zu erhalten.	Leicht löslich	Leicht löslich
Alkohol (1 : 4)	Unlöslich.	Kaum löslich.	Leicht löslich.	Schwer löslich

Durch die im vorstehenden dargelegte Isolierung der *Nitro-m-Oxyzimmtsäuren*, hatte der zweite Teil meiner Aufgabe, die Gewinnung von

m-Oxy-Nitrobenzaldehyden

eine Verzögerung erfahren.

Es sei mir gestattet, die in dieser Richtung bis jetzt erzielten Resultate kurz zusammenzufassen.

a) Die Oxydation von *Nitrooxyzimmtsäuren* mit *Kaliumpermanganat* zu den entsprechenden *Benzaldehyden*, hat bis jetzt auch unter Zuhülfenahme der Methode von Einhorn [1]) kein Resultat ergeben: ich erhielt bei einem solchen Versuche einen bei 124° schmelzenden Körper in minimaler Menge, der aus Benzol in sehr schönen weissen Blättchen krystallisierte und ein *Aldehyd* war; die Analyse konnte indessen nicht ausgeführt werden.

b) Es wäre aber auch noch ein zweiter Weg denkbar, der von den *Nitrooxyzimmtsäuren* zu den entsprechenden *Benzaldehyden* führte, und der sich aus der Seite 9 beschriebenen Bildungsweise von *m-Oxybenzaldehyd* beim Nitrieren der *Amidozimmtsäure* ergibt. Würde also beim Nitrieren der *Nitro-m-Oxyzimmtsäure* die Nitrogruppe in die Seitenkette treten, so wäre die Bildung von *Nitro-m-Oxybenz-Aldehyden* nach den dort zitierten Arbeiten von *Friedländer* wohl sehr wahrscheinlich; doch stehen die Versuche hierüber noch aus.

[1]) B. B. XVII.

Am Schlusse dieser Abhandlung angekommen, sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. von Miller, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für das grosse Interesse und die wertvollen Ratschläge, die er mir im Laufe der Untersuchung zu Teil werden liess, sowie auch Herrn Privatdozenten Dr. Plöchl den wärmsten Dank auszusprechen.